

## Определение элементного состава продуктов сжигания углей рентгенофлуоресцентным методом

**\*Е.В. Чупарина<sup>1</sup>, Л.Ф. Парадина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

<sup>2</sup>Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

\*Адрес для переписки: Чупарина Елена Владимировна, E-mail: lchup@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 23 июня 2017 г., после доработки – 11 сентября 2017 г.

При утилизации продуктов сжигания углей, накопившихся в золоотвалах ТЭЦ в огромных количествах, требуется информация об элементном составе этих материалов. Содержание оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в золе наряду с другими методами определяют методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) из стеклянного диска, полученного сплавлением исходного материала со стеклообразователем (флюсом). Точность результатов высокая, однако процедура требует временных и финансовых затрат. В настоящей работе рассмотрена возможность одновременного определения содержания в золе уноса и золошлаковой смеси основных компонентов и микроэлементов методом РФА из прессованных излучателей. Кроме вышеуказанных компонентов определены содержания S, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Y, Nb, Ba и Pb в продуктах сжигания углей на ТЭЦ Иркутской области и Республики Бурятия. Измерения интенсивностей линий и фона выполнены на волновом рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, Германия). Высокие погрешности результатов (10-28 %) обусловлены неоднородностью фазового и гранулометрического состава материала. Установлены пределы обнаружения элементов данной методикой. Их значения изменялись для макрокомпонентов от 0.010 до 0.030, для микроэлементов от 0.0005 до 0.0030 % мас. Предложенная процедура является экспрессной и простой в реализации.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, зола уноса, золошлаковая смесь, макро-, микроэлементный состав.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 216-224

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.011

## X-ray fluorescence determination of coal combustion products element composition

**\*E.V. Chuparina<sup>1</sup>, L.Ph. Paradina<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1A Favorsky St., Irkutsk, 664033, Russian Federation

<sup>2</sup>Limnological Institute SB RAS, 3 Ulan-Batorskaya Street, Irkutsk, 664033, Russian Federation

\*Corresponding author: Chuparina Elena Vladimirovna. E-mail: lchup@igc.irk.ru

Submitted 23 June 2017, received in revised form 11 September 2017

Coal ashes and ash-and-slag mixture, produced by the power stations and piled vastly in ash disposal areas, contain valuable chemical elements utilized in some important industries. The data on the chemical composition of these samples need to be acquired prior to recovering the appropriate elements. To determine the basic components in ashes, such as  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , the X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is frequently used. Samples are prepared as glass disks fused from the mixed coal ash and flux. However, high dilution ratios and high temperature in the fusion process prevent the determination of some micro and volatile elements, e.g. S, Ga, Sc and Co, etc. Current paper reports a fast and less time-consuming XRF procedure to simultaneously determine the basic components and microelements in fly ashes, coal ashes and ash-and-slag mixture. The samples are prepared by pressing the tablets from the powder ash material on the boric acid backing. In addition to the aforementioned element oxides,

S, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Y, Nb, Ba and Pb contents are evaluated in the coal combustion products produced by the power stations in Irkutsk Region and Buryatia Republic. The line and background intensities are measured using the S4 Pioneer (Bruker, Germany) wavelength x-ray spectrometer. The errors in XRF results are found to vary from 1 to 12 in major elements and from 12% to 28% in microelements. As it turned out, the errors were due to the inhomogeneous phase composition of the samples. The detection limit values varied within 0.010 to 0.030 in oxides and from 0.0005 to 0.0030 % mass in microelements.

**Keywords:** x-ray fluorescence spectrometry, coal ash, ash-and-slag mixture, major oxides and microelements

## ВВЕДЕНИЕ

Вблизи действующих предприятий угольной теплоэнергетики хранятся, увеличиваясь ежегодно, огромные массы золошлаковых отходов. Золоотвалы постоянно пылят, подвижные формы элементов активно вымываются осадками, загрязняя воздух, воду и почву. Токсичные элементы попадают в окружающую среду и создают серьезную экологическую проблему [1]. Вследствие изменения составов почвы и природных вод большие участки земли выводятся из хозяйственного использования. В то же время, золошлаковые материалы представляют собой вторичное сырье, содержащее силикатные компоненты для строительных материалов и множество ценных металлов [2-5]. По литературным данным, при сжигании угля на электростанциях вместе с золой выбрасывается больше металлов, чем их добывается в природе [2, 3]. Золой – это нетрадиционное сырье для радиотехники, электроники, атомной энергетики и других отраслей. Поэтому определение их элементного состава, как с экологической, так и с экономической точки зрения является крайне необходимым.

Согласно ГОСТ 10538-87 арбитражными методами определения химического состава золы являются методы химического анализа. При этом, содержание оксидов кремния  $\text{SiO}_2$  и серы  $\text{SO}_3$  контролируется гравиметрическим методом, оксидов железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , магния  $\text{MgO}$  и кальция  $\text{CaO}$  – комплексонометрическим методом, оксидов титана  $\text{TiO}_2$ , марганца  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  – спектрофотометрическим, оксидов натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  и калия  $\text{K}_2\text{O}$  – пламенно-фотометрическим методом. Также ГОСТ рекомендует ИСП-АЭС для определения Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr и Ba в золах с разложением образцов химическими реактивами или сплавлением с флюсом с последующим переводением сплава в раствор.

Указанные выше методы характеризуются длительностью процессов разложения образцов, и их результаты могут содержать погрешности, связанные с потерей элементов или загрязнением пробы в процессе пробоподготовки. Экспрессным является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Готовить материал к измерению по ГОСТу Р 55879-2013 рекомендуется сплавлением пробы с флюсом на основе боратов лития с добавлением иногда тяжелого поглотителя. Далее стеклянный диск измельчается, и из стекла со связующим веществом прессуется таблетка-излучатель. Проце-

дуру приготовления образцов для измерения вряд ли можно назвать оптимальной. Во-первых, при сплавлении часть серы теряется, во-вторых, многократное разбавление образца сначала флюсом, затем связующим веществом значительно ухудшает чувствительность определения элементов с невысокими концентрациями. И, наконец, приготовление излучателей состоит из нескольких этапов (сплавление, измельчение стекла и прессование), за счет чего увеличивается время анализа. Пример подобного определения на спектрометре с волновой дисперсией показан в работе [6]. Разбавление пробы флюсом достигало соотношения 22 : 12, чтобы снизить температуру плавления и, тем самым, избежать улетучивания серы. Авторы представили результаты определения только основных компонентов золы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{BaO}$ .

В литературе рассмотрены процедуры РФА золы без сплавления материала с флюсом [1, 4, 7-10]. В основном, в таком варианте определяли содержания элементов со средними и большими атомными номерами (тяжелее калия). Так, содержания потенциально токсичных Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As, Ba, Sb и Se оценивали методом РФА с дисперсией по энергии (ЭДРФА) в образцах золы уноса Сербских тепловых станций на спектрометре ED 2000 Oxford [1]. Авторы не сообщают подробностей методики и не приводят ее метрологических характеристик. Также вариант ЭДРФА совместно с РФА с протонным источником возбуждения спектра применили в работе [7] при определении K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr и Y. Содержание шестнадцати редкоземельных элементов определяли РФА с волновой дисперсией в золе польских углей после прессования материала в виде таблетки со смесью целлюлозы и графита [9]. Относительная погрешность определения большей части элементов не превышала 10 %, в то время как, при определении тербия, диспрозия и эрбия она составила 20-32 %. Авторы публикации [10] представили результаты определения урана в угле, золах углей и фосфатных рудах. Точность определения этого элемента находится в пределах 2-30 % в зависимости от уровня содержания.

Целью данного исследования являлась разработка неdestructивной методики РФА образцов золы и золошлаковой смеси для одновременного определения оксидов основных компонентов и микроэлементов.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### Аппаратура

Измерения аналитических линий элементов выполняли на волновом рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, Германия); спектрометр укомплектован рентгеновской трубкой с Rh-анодом, номинальная мощность – 4 кВт. Для стандартного образца золы Азейского угля ЗУА-1 был записан рентгеновский спектр, представленный на рисунке. Видно, что более 20 элементов показали пики, превышающие уровень фона. Дополнительно, исходя из литературных данных, в перечень определяемых были внесены еще несколько элементов с невысокими содержаниями. В итоге были измерены интенсивности:  $K\alpha$ -линий Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr и Nb, а также  $L\alpha$ - и  $Pb L\beta$ -линии. Для каждого элемента были записаны сканы линий от образцов с разным содержанием. На участке спектра, который был свободен от наложений, выбиралось положение измерения фона рядом с аналитической линией. Рентгеновская трубка с Rh-анодом работала в следующих режимах: при возбуждении элементов от Na до K напряжение составляло 30 кВ, сила тока – 40 мА; для элементов Sc, Ti, V и Cr – 40 кВ и 50 мА, соответственно, и интенсивности линий остальных элементов измерены при 50 кВ и 40 мА. Для отбора флуоресцентного излучения линий Na  $K\alpha$  и Mg  $K\alpha$  применили кристалл-анализатор OVO-55. Излучения линий элементов Al, Si, P, S выделяли кристаллом PET, и при измерении остальных линий использовали LiF 200. Интенсивности излучения  $K\alpha$ -линий элементов от Na до V и Ba  $L\alpha$ -линии регистрировали проточным пропорциональным счетчиком; интенсивности излучения  $K\alpha$ -линий элементов от Cr до Nb (включая Rh  $K\alpha$  Compton) и  $Pb L\beta$  – сцинтилляционным детектором. Время измерения составило 10–30 с, в зависимости от элемента. Поправка на мертвое время детекторов выполнялась автоматически в рамках программного обеспечения спектрометра. Все измерения были выполнены в условиях вакуума.

### Приготовление излучателей

Исследованы золы уноса, собранные с фильтров, а также золошлаковые смеси (**ЗШС**) из золоотвалов ТЭЦ Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (**БЦБК**) и Селенгинского целлюлозно-картонного комбината (**СЦКК**), потребляющие в основном бурые угли Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна. Отобранные пробы измельчали и гомогенизировали в соответствии с ГОСТ 26565-85. Материал был квартован, высушен вначале при комнатной температуре и истерт в яшмовой ступке до тонкого порошка, далее высушен в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение нескольких часов до постоянного веса. Тонкость помола контролировали визуально (подобие пудры) и на ощупь (отсутствие комочков и твердых, неистертых частиц).

Из подготовленного материала отбирали навеску 0.7 г, смешивали ее с 0.3 г синтетического воска, используемого как связующее вещество. Без связки материал не прессовался в прочные излучатели с ровной, не отслаивающейся поверхностью. При перемешивании смеси в агатовой ступке в течение 3–5 минут происходило дополнительное доизмельчение образца. Далее прессовали таблетку-излучатель на подложке из борной кислоты при усилии 14 тонн. Стандартные образцы, используемые для построения градуировочной зависимости и контроля правильности, готовились к РФА таким же способом.

### Градуировка.

#### Способ определения содержаний.

В качестве градуировочных образцов использовали стандартные образцы (**СО**) состава золы углей и горных пород. Набор образцов включал: ЗУА-1 (ГСО 7177-95 состава золы бурого угля Азея), ЗУК-1 (ГСО 7125-94 золы угля КАТЭКа), ЗУК-2 (ГСО 9237-2008 золы уноса угля КАТЭКа), КМЦ-1 и КМЦ-2 (ГСО 9234-2008 и 9235-2008 составов концентратов магнитных ценосфер), КММ-1 (ГСО 9236-2008

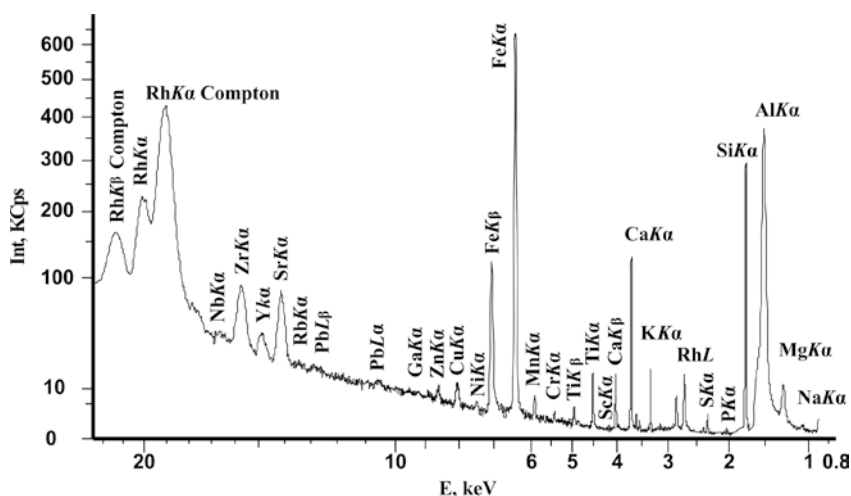


Рис. Рентгеновский спектр стандартного образца золы углей ЗУА-1

Fig. X-ray spectrum of coal ash CRM (ZUA-1)

концентрата магнитных микросфер), а также Польский СО состава тонкой фракции золы уноса СТА-FFA-1. Для расширения диапазонов градуировки элементов V, Cr, Co, Ni, Sc и Sr в выборку образцов были добавлены ГСО 4233-88 и 8671-2005 состава дунита и траппа, а при определении высоких содержаний Cu, Nb, Zr и Y – ГСО 5376-90 состава корки рудной. Диапазоны содержания элементов в градуировочных образцах приведены в табл. 1.

Содержания элементов ( $C_i$ ) рассчитывали по уравнению регрессии с  $\alpha_{ij}$ -коэффициентами, составляющему основу программного обеспечения спектрометра [11]:

$$C_i = R_i \cdot \left(1 + \sum_{j \neq i}^n \alpha_{ij} \cdot I_j\right), \quad (1)$$

где

$$R_i = a_0 + a_1 \cdot I_i + a_2 \cdot I_i^2 \quad (1.2)$$

или

$$R_i = b_0 + b_1 \cdot \frac{I_i}{I_{sc}} + b_2 \cdot \left(\frac{I_i}{I_{sc}}\right)^2, \quad (1.3)$$

где  $I_i$  – интенсивность аналитической линии определяемого элемента  $i$ , исправленная на фон;  $I_j$  – интенсивность линии влияющего элемента  $j$ ;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$  – коэффициенты градуировочного графика;  $\alpha_{ij}$  – коэффициенты, учитывающие влияние элемента  $j$  на интенсивность флуоресценции  $I_i$ ;  $I_{sc}$  – интенсивность некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки (Rh K $\alpha$  Compton).

В табл. 1 для каждого элемента указан способ коррекции: влияющий элемент  $j$  для расчета  $\alpha_{ij}$ -коэффициентов, применение способа стандарта-фона ( $I_{sc}$ ) и коррекция интенсивности аналитической линии на перекрытие близкой по длине волны спектральной линии ( $I_{cor}$ ). Процедура расчета  $\alpha_{ij}$ -коэффициентов методом МНК по измеренным интенсивностям влияющих элементов предусмотрена программным обеспечением Spectra<sup>Plus</sup>. В качестве влияющих были выбраны элементы с высоким содержанием в золе, а также элементы, линии которых близко расположены в спектре к аналитическим линиям. Учитывалось влияние тех элементов  $j$ , учёт влияния которых приводил к снижению

**Таблица 1**

Диапазоны градуировки и параметры градуировочных зависимостей

**Table 1**

Calibration ranges and characteristics of the calibration plots

Компонент, элемент	Диапазон градуировки, % мас.	Вид уравнения	Способ коррекции	S <sub>град</sub> , %	
				I	II
Na <sub>2</sub> O	0.035-2.950	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Mg K}\alpha$ )	0.020	0.017
MgO	0.86-6.70	квадр.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Ca K}\alpha$ )	0.56	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.60-28.10	квадр.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Si K}\alpha, \text{Ca K}\alpha$ )	1.41	0.45
SiO <sub>2</sub>	7.70-64.10	квадр.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Mg K}\alpha, \text{Fe K}\alpha$ )	1.21	0.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.024-0.190	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Si K}\alpha, \text{Fe K}\alpha$ )	0.0080	0.0035
S	0.007-3.480	квадр.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Ca K}\alpha$ )	0.17	0.014
K <sub>2</sub> O	0.12-3.50	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Si K}\alpha$ )	0.08	0.04
CaO	1.19-20.91	квадр.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Mg K}\alpha, \text{S K}\alpha, \text{Fe K}\alpha$ )	1.55	0.086
TiO <sub>2</sub>	0.210-0.967	квадр.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Ca K}\alpha$ )	0.081	0.036
MnO	0.039-0.220	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Si K}\alpha, \text{Fe K}\alpha$ )	0.035	0.007
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.85-78.00	квадр.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Si K}\alpha, \text{Ca K}\alpha$ )	1.35	0.34
Sc	0.00025-0.00410	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Ca K}\alpha$ )	0.0008	0.0002
V	0.0026-0.0315	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Ca K}\alpha$ ), $I_{cor}$ (Ti K $\alpha$ )	0.0017	0.0003
Cr	0.0042-0.4100	квадр.	$I_{sc}$	0.0014	0.0001
Co	0.00076-0.01200	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Fe K}\alpha$ )	0.0011	0.0001
Ni	0.0030-0.0126	лин.	$I_{sc}$	0.0010	0.0003
Cu	0.0028-0.1300	квадр.	$I_{sc}$	0.0014	0.0006
Zn	0.0028-0.0569	лин.	$I_{sc}$	0.0016	0.0012
Ga	0.0003-0.0049	лин.	$I_{sc}$	0.0002	0.0001
Rb	0.00038-0.01350	лин.	$I_{sc}$	0.0005	0.0002
Sr	0.0018-0.3300	лин.	$I_{sc}$	0.0030	0.0017
Y	0.00056-0.01600	лин.	$I_{cor}$ (Rb K $\alpha$ ), $I_{sc}$	0.0008	0.0004
Zr	0.0030-0.0550	лин.	$I_{cor}$ (Sr K $\alpha$ )	0.0165	0.0016
Nb	0.0003-0.0060	лин.	$I_{sc}$	0.0002	0.0001
Ba	0.0280-0.2250	лин.	$\alpha_{ij}$ ( $j = \text{Fe K}\alpha$ ), $I_{cor}$ (Ti K $\alpha$ )	0.0047	0.0014
Pb	0.00035-0.0369	лин.	$I_{sc}$	0.0005	0.0002

Примечание: лин. – линейное, квадр. – квадратичное.

величины стандартного отклонения ( $S_{\text{град}}$ ), характеризующего разброс точек относительно градуировочной зависимости.

Также в табл. 1 приведен вид уравнений (линейное или квадратичное), который выбирали в зависимости от вариации содержания определяемого элемента. При широких диапазонах содержания использование квадратичной зависимости позволяет существенно уменьшить рассев градуировочных точек. Аналитический параметр  $I_i/I_{\text{сф}}$  (способ стандарта-фона) вводили в уравнение при расчете содержания элементов Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Nb и Pb. Кроме того, измеренные интенсивности элементов Ba, V, Y и Zr корректировали на наложение близких по длинам волн аналитических линий:

$$I_{\text{кор}} = I_i - k_k \cdot I_k, \quad (2)$$

где  $I_k$  – интенсивность линии элемента  $k$ , излучение которого частично или полностью налагается на линию определяемого элемента  $i$ ;  $k_k$  – коэффициент, учитывающий вклад в интенсивность  $I_i$  излучения перекрывающейся линии  $k$ . При расчете концентраций указанных выше элементов вместо  $I_i$  в выражениях (1.2) и (1.3) использовали переменную  $I_{\text{кор}}$ , которая представляет собой интенсивность аналитической линии, откорректированную на эффект частичного перекрытия линий.

В последних столбцах таблицы даны величины  $S_{\text{град}}$ , рассчитанные: без поправок на влияющие факторы (I), и с учетом коррекции на влияющие факторы (II). Из данных табл. 1 следует, что использование процедур коррекции интенсивностей определяемых элементов на влияющие факторы позволяет снизить величины  $S_{\text{град}}$  в несколько раз.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предел обнаружения элементов определяли согласно выражению (3), как трехкратное превышение интенсивности аналитической линии над интенсивностью фона ( $I_{\text{ф}}$ ), измеренного рядом с линией элемента:

$$C_{\text{пред}} = 3 \cdot \sqrt{I_{\text{ф}}} \frac{C_i}{I_i}, \quad (3)$$

где  $C_i$  и  $I_i$  – содержание элемента в образце и интенсивность аналитической линии, исправленная на фон. Скорости счета импульсов регистрировали при экспозициях, указанных выше.

Значения  $C_{\text{пред}}$  составили (% мас.) для:  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.020;  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , S,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.010;  $\text{SiO}_2$  – 0.030; Ba – 0.0030;  $\text{TiO}_2$ , Sc и MnO – 0.0020; V, Cr, Co, Cu, Rb, Pb, Ni, Zn, Sr, Y и Zr – 0.0010; Nb и Ga – 0.0005.

Эксперимент по оценке погрешностей планировали по схеме однофакторного дисперсионного анализа [12]. От образца золошлаковой смеси СЦКК отбирали 2 навески материала, из которого прессовали таблетки-излучатели. Каждый образец измеряли по 5 раз в разные дни (три измерения в один день и два измерения в другой), для каждого эксперимента рассчитывали содержание элемента. Полученные содержания использовали при статистической обработке данных. Компоненты суммарной составляющей  $V_{\text{сум}}$  – воспроизводимость результатов определения элементов ( $V_{\text{в}}$ ), включающую погрешность измерения аналитического сигнала, и погрешность ( $V_{\text{неод}}$ ), характеризующую неоднородность материала и погрешность приготовления излучателей, оценивали согласно выражению (4).

$$V_{\text{сум}}^2 = V_{\text{в}}^2 + V_{\text{неод}}^2. \quad (4)$$

Величины погрешностей приведены в табл. 2. Погрешности воспроизводимости определения Р,

Таблица 2

Составляющие суммарной погрешности (% отн.) при РФА золошлаковой смеси

Total error components (rel. %) in XRF of ash-and-slag mixture

Table 2

Компонент, элемент	Составляющие погрешности, %			Элемент	Составляющие погрешности, %		
	$V_{\text{в}}$	$V_{\text{неод}}$	$V_{\text{сум}}$		$V_{\text{в}}$	$V_{\text{неод}}$	$V_{\text{сум}}$
$\text{Na}_2\text{O}$	7	13	15	Cr	10	9	13
MgO	3	-	3	Co	10	13	16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.4	3	3	Ni	7	10	12
$\text{SiO}_2$	0.8	3	3	Cu	6	10	12
$\text{P}_2\text{O}_5$	11	8	14	Zn	7	10	12
$\text{SO}_3$	3	11	12	Rb	9	9	13
$\text{K}_2\text{O}$	5	6	8	Sr	8	8	11
CaO	2	5	6	Y	10	13	17
$\text{TiO}_2$	4	8	9	Nb	14	9	17
MnO	5	15	16	Zr	7	12	14
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2	6	7	Ba	6	-	6
Sc	12	25	28	Pb	11	18	21
V	5	9	10				

Примечание: «-» – погрешность незначима.

Note: «-» – the error is insignificant

Sc, Cr, Co, Y, Nb и Pb достигали 10-14 %, их величины обусловлены невысоким содержанием этих элементов в образце и наличием спектральных наложений со стороны близких по длинам волн аналитических линий. Для остальных элементов  $V_b$  изменялись в пределах 1-9 %.

Суммарные погрешности определения макрокомпонентов Na, P, S, Mn выше, по сравнению с погрешностями других основных элементов золы (1-7 % мас.). Их значения варьируют в пределах 12-16 %. Погрешности определения микроэлементов в образцах золы углей достигают 10-28 %, за исключением бария (6 %). Из данных таблицы следует, что основной вклад в  $V_{\text{сум}}$  для большинства элементов вносят  $V_{\text{неод}}$  (3-25 %). Одним из факторов, увеличивающих погрешности являются разные формы нахождения элементов в золошлаковой смеси. Если градуировочные образцы представлены, в основном, золами уноса и золами системы сухого золоудаления ТЭЦ, то золошлаковые смеси БЦБК и СЦКК, помимо этих составляющих, включают в себя кусочки шлака и отходы целлюлозного про-

изводства (золы шлам-лигнина, древесной коры и др.). Кроме оксидных форм: кварца  $\text{SiO}_2$ , гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , зольные продукты содержат алюмосиликаты, нефелины, сульфидные минералы, стекловидные продукты, интерметаллические соединения и другие [3, 5]. При хранении фазовый состав смесей претерпевает постоянные изменения во времени за счет твердофазных химических реакций. Отсюда и неоднородность распределения элементов в материале, приводящая к снижению точности результатов.

Правильность результатов по данной методике контролировали с помощью стандартных образцов ЗУА-1 и ЗУК-1. Для этого из материала стандартных образцов были спрессованы по два излучателя, выполнены измерения интенсивностей линий и рассчитаны концентрации элементов. Результаты представлены в табл. 3. Визуально средние значения концентраций по некоторым элементам отличаются от аттестованного значения (Si, Ca, Zn, Sr, Zr). Однако с учетом стандартных отклонений (суммарные погрешности) результаты

Таблица 3

Результаты РФА стандартных образцов (СО) золы углей и аттестованные значения

Table 3

XRF results of coal ash CRMs and the certified values

Компонент, элемент	СО ЗУА-1		СО ЗУК-1	
	Результат РФА, мас. %	Аттестованное значение, мас. %	Результат РФА, мас. %	Аттестованное значение, мас. %
$\text{Na}_2\text{O}$	$0.147 \pm 0.023$	$0.14 \pm 0.01$	$0.196 \pm 0.029$	$0.22 \pm 0.02$
$\text{MgO}$	$1.392 \pm 0.047$	$1.48 \pm 0.08$	$6.723 \pm 0.228$	$6.70 \pm 0.10$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$27.177 \pm 0.896$	$27.07 \pm 0.33$	$6.766 \pm 0.223$	$6.79 \pm 0.14$
$\text{SiO}_2$	$59.459 \pm 1.783$	$58.68 \pm 0.26$	$34.824 \pm 1.044$	$35.80 \pm 0.30$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$0.053 \pm 0.007$	(0.064)	$0.068 \pm 0.010$	$0.059 \pm 0.003$
$\text{SO}_3$	$0.134 \pm 0.016$	(0.018)	$0.356 \pm 0.042$	(0.40)
$\text{K}_2\text{O}$	$0.526 \pm 0.041$	$0.59 \pm 0.03$	$0.556 \pm 0.043$	$0.51 \pm 0.02$
$\text{CaO}$	$4.986 \pm 0.299$	$4.88 \pm 0.19$	$21.054 \pm 1.179$	$20.91 \pm 0.21$
$\text{TiO}_2$	$0.601 \pm 0.051$	$0.60 \pm 0.02$	$0.354 \pm 0.030$	$0.35 \pm 0.01$
$\text{MnO}$	$0.053 \pm 0.008$	$0.059 \pm 0.004$	$0.092 \pm 0.015$	$0.094 \pm 0.005$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$5.24 \pm 0.34$	$5.48 \pm 0.12$	$6.06 \pm 0.39$	$6.28 \pm 0.08$
Sc	$0.0023 \pm 0.0006$	$0.0027 \pm 0.0005$	$< 0.0020$	$0.0011 \pm 0.0001$
V	$0.0140 \pm 0.0014$	$0.0145 \pm 0.0015$	$0.0058 \pm 0.0006$	$0.0061 \pm 0.0008$
Cr	$0.0102 \pm 0.0014$	$0.0099 \pm 0.0008$	$0.0045 \pm 0.0006$	$0.0045 \pm 0.0005$
Co	$0.0026 \pm 0.0004$	$0.0025 \pm 0.0004$	$0.0016 \pm 0.0003$	$0.0016 \pm 0.0002$
Ni	$0.0065 \pm 0.0008$	$0.0066 \pm 0.0010$	$0.0046 \pm 0.0006$	$0.0049 \pm 0.0006$
Cu	$0.0180 \pm 0.0018$	$0.0176 \pm 0.0018$	$0.0039 \pm 0.0004$	$0.0045 \pm 0.0007$
Zn	$0.0081 \pm 0.0010$	$0.0077 \pm 0.0013$	$0.0074 \pm 0.0009$	$0.0065 \pm 0.0007$
Ga	$0.0023 \pm 0.0007$	(0.0021)	$0.0007 \pm 0.0003$	$0.0009 \pm 0.0001$
Rb	$0.0026 \pm 0.0003$	$0.0022 \pm 0.0003$	$0.0019 \pm 0.0003$	$0.0015 \pm 0.0002$
Sr	$0.0362 \pm 0.0040$	$0.0403 \pm 0.0033$	$0.3010 \pm 0.0331$	$0.3300 \pm 0.0300$
Y	$0.0092 \pm 0.0014$	$0.0087 \pm 0.0017$	$0.0022 \pm 0.0004$	$0.0029 \pm 0.0004$
Zr	$0.0320 \pm 0.0043$	$0.0330 \pm 0.0020$	$0.0108 \pm 0.0014$	$0.0119 \pm 0.0015$
Nb	$0.0036 \pm 0.0006$	$0.0034 \pm 0.0006$	$0.0007 \pm 0.0002$	$0.00084 \pm 0.00015$
Ba	$0.0278 \pm 0.0017$	$0.0280 \pm 0.0040$	$0.2240 \pm 0.0136$	$0.2250 \pm 0.0230$
Pb	$0.0039 \pm 0.0008$	$0.0035 \pm 0.0006$	$0.0015 \pm 0.0003$	$0.0013 \pm 0.0003$

РФА перекрываются с диапазонами концентраций СО и, поэтому, не содержат значимых систематических погрешностей.

Разработанная методика была применена к анализу стандартного образца золы каменного угля (ГСО 7460-98) как неизвестного образца. Результаты представлены в табл. 4. Аттестованные значения взяты из реестра стандартных образцов Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья (ФГУП «ВИМС») [13]. Из данных табл. 4 следует, что наибольшие расхождения между результатом РФА и аттестованным содержанием получены при определении натрия – 9 %, фосфора и цинка – 10, свинца – 11.5, циркония – 14 и иттрия – 21 %. Данные разошлись в пределах 1-4 % при определении алюминия, кремния, калия, железа, ванадия, никеля, рубидия и стронция. По остальным элементам данные отличались на 5-8 % отн. Причины отличия результата РФА для ба-

рия от ориентировочного значения почти в 2 раза объяснить не удалось. Однако, в целом, разработанная методика пригодна для определения элементного состава золы углей.

В табл. 4 приведены также содержания элементов в 30 образцах золы и золошлаковой смеси ТЭЦ БЦБК и СЦКК, полученные с помощью методики РФА. Рядом в столбце даны отношения максимального содержания в зольных продуктах к минимальному значению. Как видно, вариации содержания для большинства элементов не столь значительны (в 1.3-1.8 раз). Содержания элементов Sc, Ga, Cu, Sr и Pb и оксидов Na, K, Fe различаются в 2.3-3.8 раз, при этом, концентрации Cr, Rb и S изменяются существенно – в 5.5-20 раз. Эти различия обусловлены, прежде всего, принадлежностью исследуемых образцов к разным группам производственных отходов, состав которых зависит от

Таблица 4

Результаты РФА стандартного образца золы каменного угля и исследуемых образцов ТЭЦ

Table 4

XRF results of coal ash CRM and samples from the power stations

Компонент, элемент	Результат РФА ГСО, мас. %	Аттестованное значение, мас. %	Содержание в образцах ТЭЦ, мас. %		$C_{\max}/C_{\min}$
			$C_{\min}$	$C_{\max}$	
Na <sub>2</sub> O	0.84 ± 0.13	0.92 ± 0.08	0.114	0.283	2.5
MgO	1.90 ± 0.08	2.00 ± 0.15	1.223	1.659	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.80 ± 0.68	21.32 ± 0.034	18.94	29.50	1.5
SiO <sub>2</sub>	60.83 ± 1.82	60.04 ± 0.30	37.48	47.26	1.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.215 ± 0.028	0.24 ± 0.02	0.124	0.193	1.6
S	0.004 ± 0.001	-	0.085	1.7	20
K <sub>2</sub> O	2.58 ± 0.20	2.50 ± 0.08	0.69	2.12	3.1
CaO	4.68 ± 0.28	4.93 ± 0.07	4.14	6.67	1.6
TiO <sub>2</sub>	0.898 ± 0.076	0.840 ± 0.05	0.677	0.862	1.3
MnO	0.112 ± 0.017	0.120 ± 0.012	0.091	0.166	1.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.931 ± 0.45	7.250 ± 0.05	4.38	16.95	3.8
Sc	0.0023 ± 0.0006	-	0.0025	0.0063	2.5
Ga	0.0010 ± 0.0003	(0.0011)	0.0018	0.0064	3.5
V	0.0103 ± 0.0010	(0.0100)	0.0172	0.0293	1.7
Cr	0.0083 ± 0.0011	0.0090 ± 0.0010	0.0136	0.1097	8.0
Co	0.0021 ± 0.0003	0.0020 ± 0.0005	0.0033	0.0061	1.8
Ni	0.0048 ± 0.0006	0.0050 ± 0.0010	0.0079	0.0118	1.5
Cu	0.0065 ± 0.0007	(0.0070)	0.0182	0.0442	2.4
Zn	0.0036 ± 0.0004	(0.0040)	0.0078	0.0134	1.7
Rb	0.0097 ± 0.0011	(0.0100)	0.0023	0.0128	5.5
Sr	0.071 ± 0.008	(0.070)	0.0329	0.0773	2.3
Y	0.0034 ± 0.0005	(0.0028)	0.0080	0.0122	1.5
Zr	0.025 ± 0.003	(0.022)	0.0246	0.0411	1.7
Nb	0.0017 ± 0.0003	-	0.0022	0.0029	1.3
Ba	0.099 ± 0.006	(0.050)	0.0439	0.0740	1.7
Pb	0.0023 ± 0.0005	0.0026 ± 0.0002	0.0015	0.0041	2.7

Примечание: «-» – данные отсутствуют. В скобках приведены ориентировочные значения.

Note: «-» – the data is not available. The approximate values are given in parentheses.

вида угля, условий его сжигания, способа удаления и хранения золошлаковых смесей.

Как видно, исследуемые образцы представлены широким спектром химических элементов, основными из которых являются алюминий, кальций, кремний, железо, которые при определенной технологической переработке представляют собой ценное промышленное сырье. Также образцы содержат значительные количества редких элементов Sc, V, Cr, Co, Ga и Y и могут быть рекомендованы в качестве сырьевого источника в соответствующих отраслях экономики.

## ВЫВОДЫ

Рассмотрена возможность одновременного определения содержания основных компонентов и микроэлементов в образцах золы и золошлаковой смеси, образующихся после сгорания углей на теплоэлектростанциях методом рентгенофлуоресцентного анализа. Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и элементов S, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba и Pb из порошковых излучателей, спрессованных в виде таблеток.

Погрешности определения основных компонентов пробы варьировали от 1 до 11 %, и достигали 10-28 % при определении микроэлементов. Точность результатов, в основном, зависит от неоднородности фазового состава материала. Установлены пределы обнаружения элементов данной методикой. Предложенный метод является простым, экспрессным и вполне пригоден для установления общего элементного состава зольных продуктов сжигания углей ТЭЦ в пределах погрешностей анализа.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Сутурину Александру Николаевичу за участие в обсуждении полученных данных и Бунаевой Татьяне Вениаминовне за редактирование текста на английском языке.

Результаты исследования получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Authors appreciate the contribution of Alexandr N Suturin for discussing the obtained data, and Tatiana V. Bunaeva for editing the English text.

The results of the study were obtained using the material and technical base of the Baikal Analytical Center for Collective Use.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Leaching of the potentially toxic pollutants from composites based on waste raw material / A. Terzic [et al.] // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2012. V. 18, Is. 3. P. 373-383.
2. Шпирт М.Я. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1986. 256 с.
3. Пашков Г.Л. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // *Соросовский образовательный журнал*. 2001. Т. 7, № 11. С. 67-72.
4. Elemental Analysis of Ash using X-Ray Fluorescence Technique / P. Chand [et al.] // *Asian Journal of Chemistry*. 2009. V. 21, Is. 10. P. 220-224.
5. Ильенок С.С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // *Известия Томского политехнического университета. Серия геохимия*. 2013. Т. 323, № 1. С. 65-71.
6. Song Y., Guo F. and Gu SH. Determination of 12 elements in coal ash by X-ray fluorescence spectrometry // *Spectroscopy and Spectral analysis*. 2008. V. 28, № 6. P. 1430-1434.
7. Elemental composition of fly ash from a coal-fired thermal power plant: A study using PIXE and EDXRF / V. Vijayan [et al.] // *X-ray Spectrom.* 1997. V. 26, № 2. P. 65-68.
8. Akyuz T., Akyuz S., Bassari A. Radioisotope excited X-ray fluorescence analysis of ashes from coal fired power plants in Turkey // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1998. V. 227, № 1-2. P. 43-47.
9. Smolinski A., Stempin M., Howaniec N. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 2016. V. 116. P. 63-74.
10. Development of x-ray fluorescence technique for the uranium determination in Mongolian coal, coal ash and phosphate ore / T.Yu. Cherkashina [et al.] // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 4. С. 404-410.
11. Программное обеспечение для спектрометров SpectraPlus. Версия 2.2.3.1. Карлсруе: изд-во Bruker AXS GmbH, 2010. 495 с.
12. Смагунова А.Н., В.А. Козлов. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: Изд. ИГУ, 1990. 230 с.
13. Сведения об утвержденных типах стандартных образцов [Электронный ресурс]: [http://www.fundmetrol-ogy.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?...](http://www.fundmetrol-ogy.ru/09_st_obr/view.aspx?...) ГСО 7460-98 (дата обращения 29.05.2017).

## REFERENCES

1. Terzic A., Radojevic Z., Milicic L.. Leaching of the potentially toxic pollutants from composites based on waste raw material. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2012, vol. 18, no. 3, pp. 373-383. DOI: 10.2298/CICE-Q111128013T.
2. Shpirt M.Ya. *Utilizatsiya otkhodov dobychi i pererabotki tverdykh goriuchikh iskopaemykh* [Utilization of tailings and processing solid combustibles]. Moscow, Nedra Publ., 1986. 256 p (in Russian).
3. Pashkov G.L. [Natural coal ashes as the nontraditional source of rare elements]. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros Educational Journal], 2001, vol. 7, no 11, pp. 67-72 (in Russian).
4. Chand P., Ashavani K., Anurag G.. Elemental Analysis of Ash using X-Ray Fluorescence Technique. *Asian Journal of Chemistry*, 2009, vol. 21, no. 10, pp. 220-224.



5. Iljenok S.S. Native elements in coal and coal ashes at the Azey deposit of Irkutsk coal basin]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Seriya geokhimiia* [Izvestia of Tomsk Polytechnical University. Ser. Geochem.], 2013, vol. 323, no 1, pp. 65-71 (in Russian).
6. Song Y., Guo F. and Gu SH. Determination of 12 elements in coal ash by X-ray fluorescence spectrometry. *Spectroscopy and Spectral analysis*, 2008, vol. 28, no. 6, pp. 1430-1434.
7. Vijayan V., Behera S.N., Ramamurthy V.S. et al. Elemental composition of fly ash from a coal-fired thermal power plant: A study using PIXE and EDXRF. *X-ray Spectrom*, 1997, vol. 26, no. 2, pp. 65-68. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199703)26:2<65::AID-XRS187>3.3.CO;2-9.
8. Akyuz T., Akyuz S., Bassari A. Radioisotope excited X-ray fluorescence analysis of ashes from coal fired power plants in Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, vol. 227, no. 1-2, pp. 43-47. doi: 10.1007/BF02386429.
9. Smolinski A., Stempin M., Howaniec N. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2016, vol. 116, pp. 63-74. doi: 10.1016/j.sab.2015.12.005.
10. Cherkashina T.Yu., Bolortuya D., Revenko A.G., Zuzaan P. et al. [Development of x-ray fluorescence technique for the uranium determination in Mongolian coal, coal ash and phosphate ore]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2014, vol. 18, no 4, pp. 404-410 (in Russian).
11. Software package for x-ray spectrometers Spectra<sup>Plus</sup>. Version 2.2.3.1. Karlsruhe, Bruker AXS GmbH Publ., 2010. 495 p.
12. Smagunova A.N., Kozlov V.A. *Primery primeneniia matematicheskoi teorii eksperimenta v rentgeno fluoresstentnom analize* [Examples to apply experiment mathematical theory in XRF analysis]. Irkutsk, IGU Publ., 1990. 230 p (in Russian).
13. *Svedeniia ob utverzhdennykh tipakh standartnykh obraztsov* [Information on approved types of reference materials]. Available at: [http://www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?...FCO 7460-98/](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?...FCO 7460-98/) (accessed 29 May 2017) (in Russian).